

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 1月 22日

REC'D 21 MAR 2003

出願番号
Application Number:

特願2002-013546

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-013546]

出願人
Applicant(s):

科学技術振興事業団

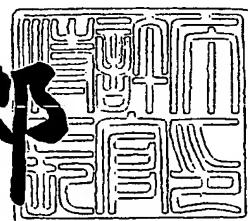
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3012505

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP02039-NT

【提出日】 平成14年 1月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 19/52

【発明の名称】 重合可能なイオン伝導性液晶性複合体と
異方的イオン伝導性高分子液晶複合体並びに
その製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市宮前区土橋 1
- 7 - 1 - 5 0 2

【氏名】 加藤 隆史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都練馬区北町 1 - 4 4 - 3 - 6 0 1

【氏名】 岸本 健史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江戸川区一之江町 3 0 0 2 - 3 1 4

【氏名】 大野 弘幸

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100093230

【弁理士】

【氏名又は名称】 西澤 利夫

【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013341

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合可能なイオン伝導性液晶性複合体と異方的イオン伝導性高分子液晶複合体並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子構造において重合可能部位とともにイオンの複合化部位並びに液晶相を発現させるメソゲン部位とを有する有機モノマー化合物と、有機もしくは無機の塩とが複合化されていることを特徴とする重合可能なイオン伝導性液晶性複合体。

【請求項2】 請求項1の重合可能なイオン伝導性液晶性複合体がこれを構成する有機モノマー化合物の重合可能部位において重合されることを特徴とする異方的イオン伝導性高分子液晶複合体。

【請求項3】 分子構造において高分子構造固定化部位とともにイオンの複合化部位並びに液晶相を発現させるメソゲン部位を有し、有機もしくは無機の塩が複合化されていることを特徴とする異方的イオン伝導性高分子液晶複合体。

【請求項4】 請求項2または3の異方的イオン伝導性高分子液晶複合体の製造方法であって、分子構造において重合可能部位とともにイオンの複合化部位並びに液晶相を発現させるメソゲン部位とを有する有機モノマー化合物と有機もしくは無機の塩との複合体を、有機モノマー化合物の重合可能部位において重合させることを特徴とする異方的イオン伝導性高分子液晶複合体の製造方法。

【請求項5】 光照射により、または加熱により重合させることを特徴とする請求項4の異方的イオン伝導性高分子液晶複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、重合可能なイオン伝導性液晶性複合体と異方的イオン伝導性高分子液晶複合体並びにその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、新しい電解質材料、電池材料、物質輸送や反応場に係わる新材料、さらには生体模倣材料等として各種の産業分野において有用な、イオン伝導性と液晶性、そして高分子化合物のもつ自立性とを備えた新規な異方的イオン

伝導性高分子液晶体とその製造のためモノマー化合物、そして製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

液晶は、固体と液体のちょうど中間的な物質・状態のことを指しており、様々な構造秩序を自己組織的に形成する機能材料であることが知られている。液晶はその異方性や動的特性により、様々な性質を発現する。これらの性質を利用して、一般には、光学的特性・外場応答性を利用したディスプレイ材料や、配向性・流動性を利用した高強度纖維の作製などに応用されている。また、より多様な機能の発現を目的として他の纖維性複合材料に液晶性を導入している例も多く見られる。

【0003】

一方、高分子の一部は金属塩や、スルホン酸、リン酸などの（もしくはその官能基などの）ブレンステッド酸と複合化することで高い金属イオン伝導性、またはプロトン伝導性を示す高分子電解質となることが知られている。このような高分子電解質の特徴は、

I) 種々のイオンと複合化する

II) 軽量である

III) ガラス転移点以上の温度でも固体もしくは弾性体になるなどの点にある。このため近年、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯型電子機器の普及から、それらに搭載する軽量な固体電池材料として実際に応用されている。

【0004】

このような高分子電解質に液晶性を付与した場合、その配向秩序に基づく異方的なイオン伝導性をもつ材料ができることが期待される。そこでこの出願の発明者らは、メソゲン部位とポリエチレンオキシド（PEO）の両末端に導入した二量体型の液晶化合物を合成してきた。さらにこのような化合物に対しリチウム塩を添加し、得られた液晶性複合体を均一に配向させた場合、均一な二次元的イオン伝導性を示すことも確認した。しかしながら、これらの複合体は分子量が10

00程度、もしくはそれ以下の化合物からなる複合体であるために、流動性を有している。つまり、材料として実際に使用する際にはセル中に封入するなどの対策が必要となるという問題点がある。そのため、このような複合体を自立性の材料として応用するには、例えば高分子化により機械的強度を付与するということを考えられる。

【0005】

実際、液晶性を示す高分子イオン伝導体はいくつか報告されている。しかしながら、高分子そのものの均一な配向制御は非常に難しく、二量体型液晶のような均一モノドメイン配向は得られないため、これらは実際に伝導度に関しては均一な異方性を示さないものがほとんどである。

【0006】

これらの公知のイオン伝導性高分子液晶の場合では、まず、高分子液晶を合成したあとで金属塩と複合化し、イオン伝導性を発現させている。そのため、液晶のミクロドメイン構造に由来する特性を示すことはあっても、バルクの材料としては等方的なイオン伝導性のみが観察される。作製した主鎖型高分子液晶を磁場で配向させてその異方的イオン伝導度を測定した例も報告されているが、この方法では実用にかなうほどの伝導度の値は得られていない。

【0007】

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、

I) 高分子電解質の持つ高いイオン伝導性

II) 液晶の配向による異方性

III) 高分子化合物の持つ自立性

を兼ね備えた新しい材料に係わる新規な技術手段を提供することを課題としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、分子構造において重合可能部位とともにイオンの複合化部位並びに液晶相を発現させるメソゲン部位とを有する有機モノマー化合物と、有機もしくは無機の塩とが複合化さ

れていることを特徴とする重合可能なイオン伝導性液晶性複合体を提供する。

【0009】

また、この出願の発明は、第2には、上記の重合可能なイオン伝導性液晶性複合体がこれを構成する有機モノマー化合物の重合可能部位において重合されることを特徴とする異方的イオン伝導性高分子液晶複合体を提供し、第3には、分子構造において高分子構造固定化部位とともにイオンの複合化部位並びに液晶相を発現させるメソゲン部位を有し、有機もしくは無機の塩が複合化されていることを特徴とする異方的イオン伝導性高分子液晶複合体を提供する。

【0010】

さらにこの出願の発明は、第4には、上記第2または第3の発明の異方的イオン伝導性高分子液晶複合体の製造方法であって、分子構造において重合可能部位とともにイオンの複合化部位並びに液晶相を発現させるメソゲン部位とを有する有機モノマー化合物と有機もしくは無機の塩との複合体を、有機モノマー化合物の重合可能部位において重合させることを特徴とする異方的イオン伝導性高分子液晶複合体の製造方法を提供し、第5には、光照射により、または加熱により重合させることを特徴とする異方的イオン伝導性高分子液晶複合体の製造方法を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0012】

なによりも、この出願の発明は、前記のとおりの

- I) 高分子電解質の持つ高いイオン伝導性
- II) 液晶の配向による異方性
- III) 高分子化合物の持つ自立性

を兼ね備えた新しい材料として、新規な異方的イオン伝導性高分子液晶複合体を提供するものである。

【0013】

このような新規な異方的イオン伝導性高分子液晶複合体を実現するための手段の一つが、前駆体としてこの出願の発明によって提供される、新規な、重合可能なイオン伝導性液晶性複合体である。このものは、

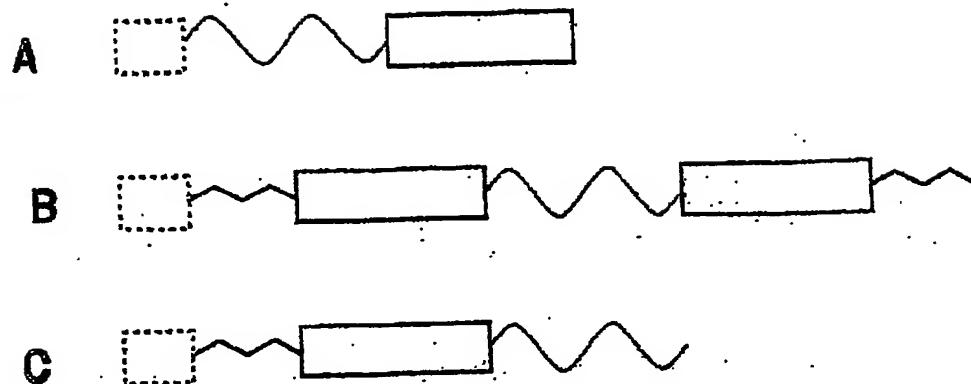
<A>分子構造において重合可能部位とともに、イオンの複合化部並びに液晶相を発現させるメソゲン部位を有する有機モノマー化合物と、

有機もしくは無機の塩
とが複合化されたものである。<A>有機モノマー化合物は、その分子構造を概略として例示すると、たとえば次のようになる。

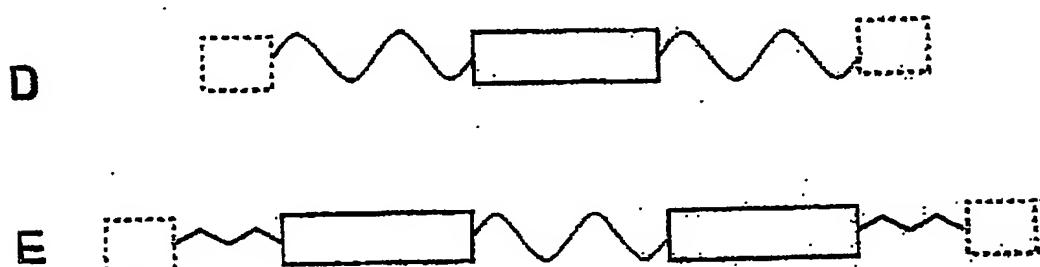
【0014】

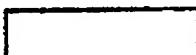
【化1】

单量体型



二量体型



 … メソゲン部位  … 重合基

 … イオンと複合化する部位

 … スペーサー
(アルキル基、アルコキシ基など)

【0015】

单量体型や二量体型として考慮することができる。

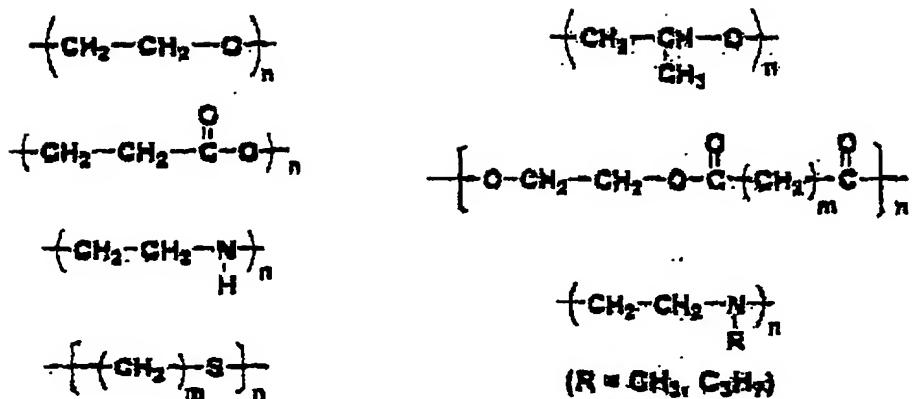
なお、後述の実施例では、单量体型（A）のものが使用されている。

【0016】

ここで、イオンと複合化する部位としては、オリゴオキシアルキレン等として、たとえば次の各種の構造から適宜に選択されたものとすることができます。

【0017】

【化2】

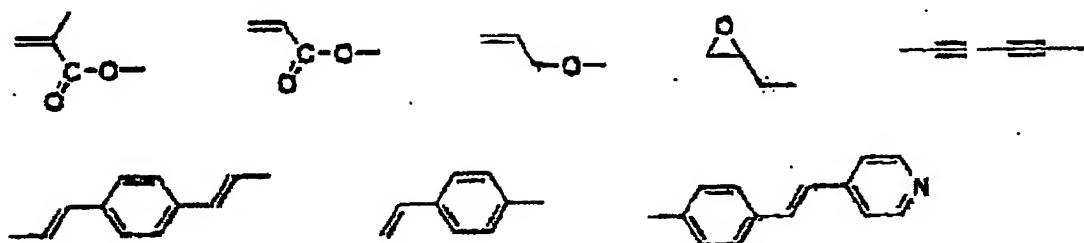


【0018】

また、重合可能部位の一例としての重合基については、たとえば次の各種の構造のものが考慮される。

【0019】

【化3】



【0020】

そして液晶相を発現させるメソゲン部位については、たとえば一般的な構造としては、

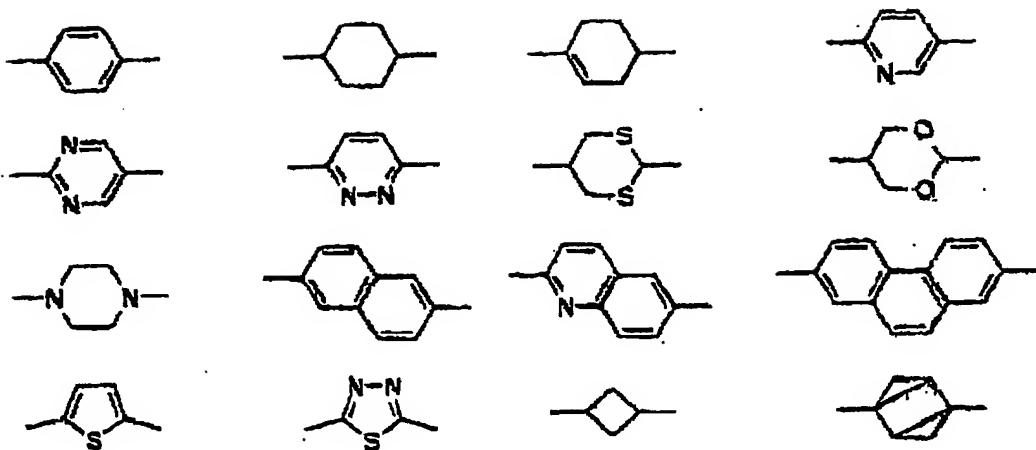
(1) 一環（側方置換基）一環（側鎖末端基）

(2) 一環（側方置換基）-結合基-環（側鎖末端基）

のいずれかのものが代表的構造として例示される。これらの場合の環の構造は、たとえば次式

【0021】

【化4】

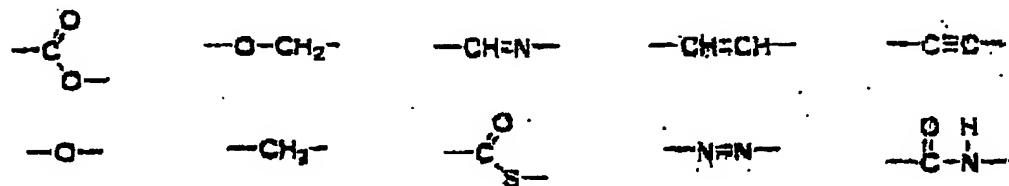


【0022】

で表わされるものをはじめ各種のものであってよく、結合基が存在する場合には、これらは、たとえば次式

【0023】

【化5】



【0024】

で表わされるものをはじめとして各種のものでよい。

【0025】

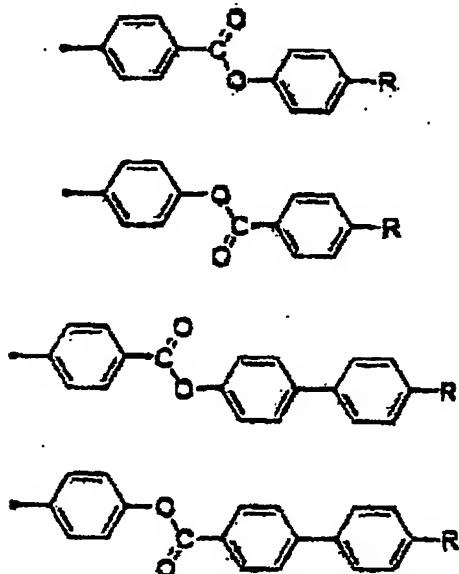
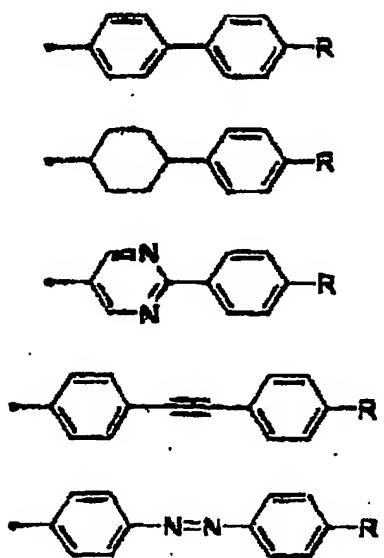
側方置換基が1以上存在する場合には、これらは、たとえば、F、Cl、Br等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、ニトロ基等の各種のものでよく、側鎖末端基についても、たとえばアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基等の各種であってよい。

【0026】

たとえば以上のとおりのメソゲン部位を構成する要素については任意の組合わせであってよい。たとえばメソゲン部位の要素組み合わせを例示すると、次のとおりのものがたとえば例示される。

【0027】

【化6】

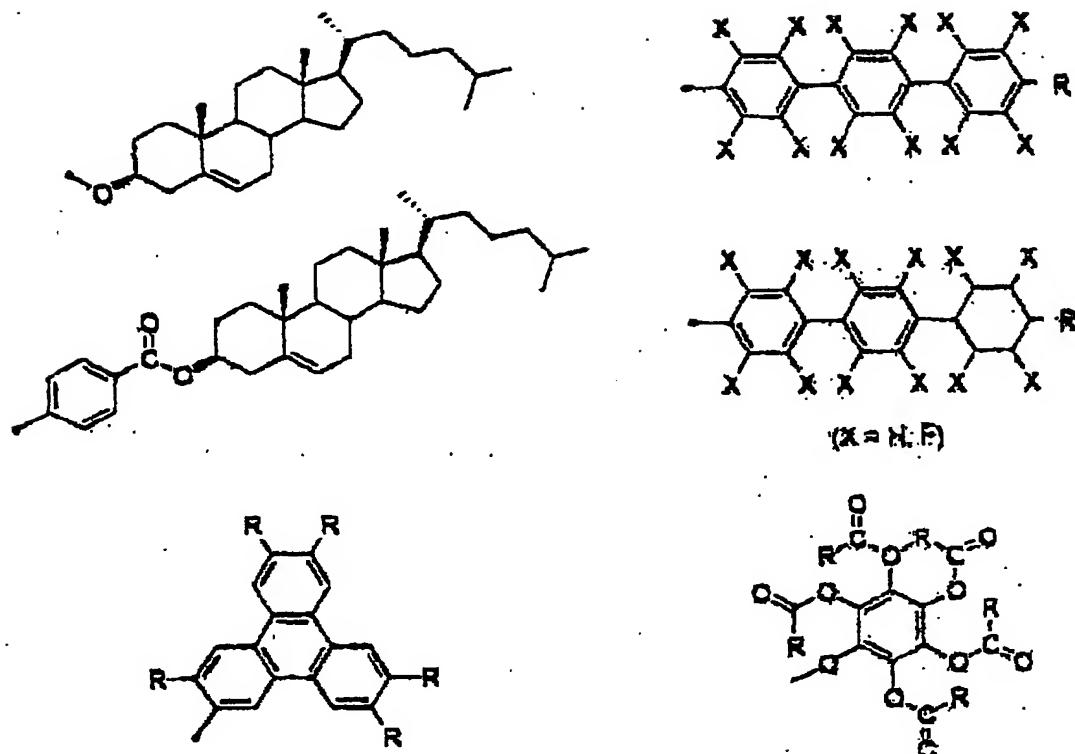


【0028】

さらに、以下のような構造も例示される。

【0029】

【化7】



【0030】

いずれの場合にも、符号Rは、たとえばアルキル基やアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基であり、符号Xは、たとえば、水素原子やF等のハロゲン原子である。

【0031】

以上例示したような<A>有機モノマー化合物に複合化される有機または無機の塩(MX)としては、たとえば次のカチオン種(M^+)とアニオン種(X^-)とによって構成されるものであってよい。

【0032】

【化8】

カチオン種 (M^+) $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{R}^+$

アニオン種 (X^-) $\text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{AlCl}_4^-, \text{SCN}^-, \text{AsF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$

【0033】

もちろん、これらに限定されることはない。

【0034】

たとえば以上の<A>有機モノマー化合物と有機または無機の塩との複合体は、両成分を混合することによって容易に製造することができる。

【0035】

この場合の混合は、<A>両成分を、そのまま溶融することや、溶けにくい場合には加熱すること、あるいは有機溶媒に溶解してその後溶媒を留去する等の方法によって行うことができる。<A>両成分の混合比は、各々の成分の種類や相互の組合せによって適宜に定められるが、たとえば<A>成分のイオンと複合化する部位のユニット単位、たとえばオリゴオキシアルキレンにおいては、オキシアルキレン単位に対しての成分のカチオン種のモル比が1以下で、より好ましくは0.8以下とすることなどが考慮される。

【0036】

そして、この有機モノマー複合体を用いることによって、この出願の発明の、異方性イオン伝導フィルム等の実現を可能とする、イオン伝導性高分子液晶複合体が提供される。その構造は、

- I) イオンを複合化する部位
- II) 液晶相を発現させるメソゲン部位
- III) 構造を固定化する高分子構造
- IV) 有機、あるいは無機塩

を有している。

【0037】

従来では液晶のもつ異方性、高分子のもつ自立性を相互に失うことなく併せ持った材料、またはそれ以上の機能発現する材料を作製することは非常に困難であったが、この出願の発明では、上記の<A>の複合体としての低分子モノマー体を「その場重合」することによって作製可能としている。光照射や加熱による重合である。

【0038】

光重合のような、いわゆる“その場重合”は、重合可能な分子の重合構造を維持したまま固定化する手段として非常に有用であり、液晶を始めとする多くの機能性モノマーの固定化に適用されているが、この“その場重合”的手法を利用することができる。前記のとおりのイオン伝導性を示し、重合可能な液晶性モノマーと有機塩もしくは無機塩の複合体を、まず配向制御させた後に、「その場重合」を行うことができる。これによって、異方的な構造を維持したまま自立性を与えることが可能になる。このようにして得られた高分子液晶と有機または無機の塩との複合体は、重合前の秩序構造を反映した伝導性を示す。イオン伝導性液晶材料に関しては、その場重合を利用して液晶モノマーの段階で形成される秩序構造を積極的に活用した例はいまだなく、この方法で作製したイオン伝導性高分子液晶にはこれまでにない電気的性質、光学的性質等を発現することになる。もちろん、上記要素の適当な組み合わせの複合体では熱重合により同様の材料を作製することも可能である。

【0039】

重合のための諸条件、たとえば光の波長、加熱温度等については対象とする前駆体モノマーの分子構造を考慮して適宜に定めることができることは言うまでもない。

【0040】

たとえば、ラジカルを重合反応のトリガーとして用いる場合には、酸素嫌気条件で行うのが望ましい。そのため、たとえばアルゴン、窒素等の不活性雰囲気とすることが考慮される。この場合には、反応温度としては室温～80℃程度の範囲が望ましい。

【0041】

一方、光ラジカル重合以外の光重合においては熱に対して安定な重合基が存在する場合がある。

【0042】

たとえばエポキシ基、アリルエーテル基等の場合である。これらのこととも考慮すると光重合においては反応温度は100℃程度までの範囲とするのが望ましい。

。

【0043】

光重合については、上記のとおりラジカルをトリガーとすることもできる。たとえば上記<A>成分がメタクリレート系モノマーの場合である。このような場合には、ラジカルを効率よく発生させるために光ラジカル開始剤（発生剤）を反応系に添加してもよい。

【0044】

他の重合基についてはカチオン重合するもの（たとえばアリルエーテル基など）や配位重合するもの（たとえばフェニルアセチレン基）ではそれぞれ光カチオン開始剤・金属錯体開始剤を用いることも考慮される。

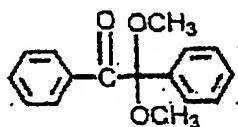
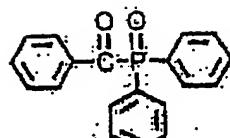
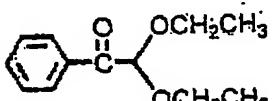
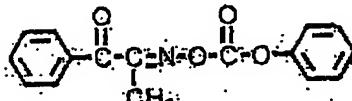
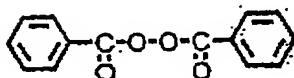
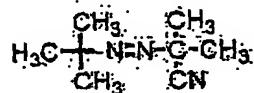
【0045】

以上のような開始剤と照射光の波長について次に例示した。

【0046】

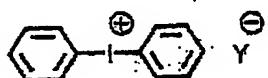
【化9】

光ラジカル開始剤

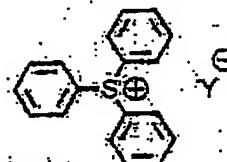
 $(\lambda_{\max} = 330 \text{ nm})$  $(\lambda_{\max} = 380 \text{ nm})$  $(\lambda_{\max} = 330 \text{ nm})$  $(\lambda_{\max} = 365 \text{ nm})$  $(\lambda_{\max} < 320 \text{ nm})$ AIBN ($\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$)

光カチオン開始剤

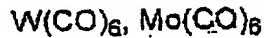
アリルヨードニウム塩

 $(Y = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-)$

アリルスルホニウム塩



金属錯体開始剤



【0047】

また、この重合は、予め定めたセル中で行ってもよく、フィルムやシート等の所定形状への賦形が伴ってもよいことも言うまでもない。

【0048】

この出願の発明によって提供されるイオン伝導性高分子液晶複合体については、その応用として、

- ・電子デバイスや電池材料
- ・ナノテクノロジー

- ・パターニング材料
- ・特殊な電気的性質を有する被覆材料
- ・イオンチャンネルなどの生体被覆材料

などが考えられる。

【0049】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。
もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

【0050】

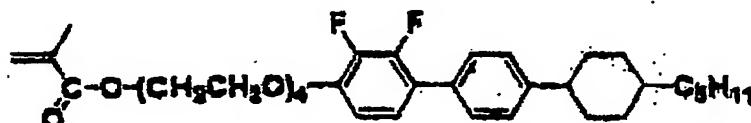
【実施例】

(実施例1)

イオン伝導性液晶性単官能モノマー化合物として、次式の化合物(1)を合成した。

【0051】

【化10】

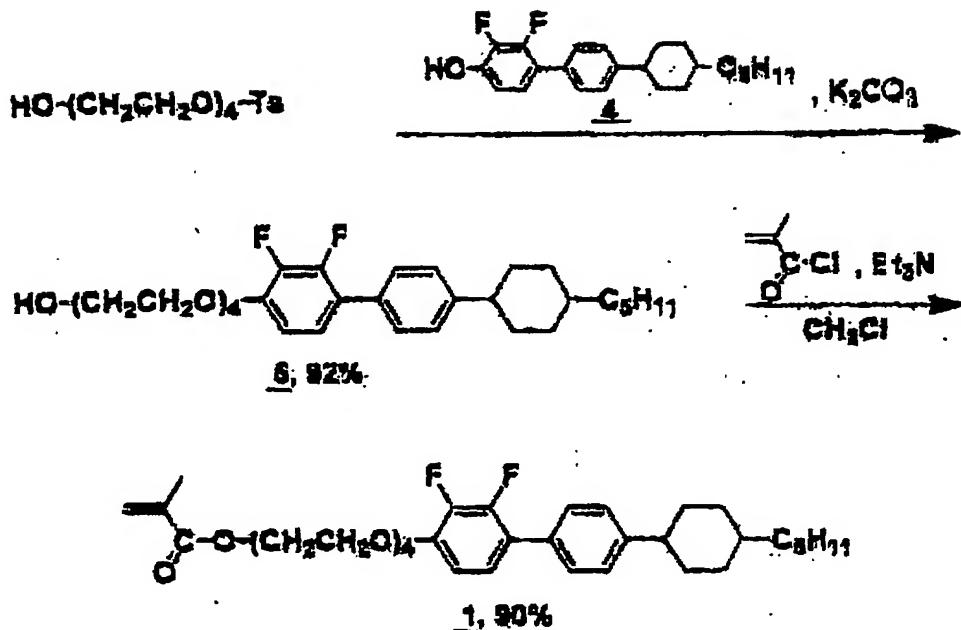


【0052】

合成のための反応は次の反応式に従って行った。

【0053】

【化11】



【0054】

<A>2-(2-[2-(2-(2,3-ジフルオロ-4-(4-(4-トランス-ペンチルシクロヘキシル)フェニル)フェノキシ)エトキシ]エトキシ)エタノール (化合物5) の合成

磁気攪拌子の入った二つ口100mLナスフラスコにテトラエチレングリコールモノトシラート ($M_w = 348$, 0.809g, 2.89mmol)、別途合成した液晶メソゲン化合物4 ($M_w = 358$, 1.01g, 2.81mmol)、炭酸カリウム ($M_w = 138$, 1.15g, 8.33mmol) およびジメチルホルムアミド (10mL) を加え、アルゴン雰囲気下、オイルバスで24時間攪拌 (0°C) する。反応終了を薄層クロマトグラフィー (TLC) で確認後、反応溶液に酢酸エチル (100mL) 及び水 (100mL) を加えて有機層を抽出し、水層を酢酸エチル (50mL) で抽出する。併せた有機層を5%塩酸水溶液 (100mL) で洗浄し、さらに水 (100mL) で洗浄した後、過飽和塩化ナトリウム水溶液 (100mL) で洗浄する。ついで、硫酸マグネシウムを加え乾燥、ろ過したのち、溶媒をロータリーエバボレーターを用いて減圧留去する。残渣を酢酸エチルを展開溶媒として用いたフラッシュシリカカラムクロマトグラフィーによって精製し、白色蠍状の化合物5 ($M_w = 535$, 1.15g, 2.1

5 mmol : 収率92%を得る。

【0055】

このものは物性値は次のとおりであった。

【0056】

【表1】

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.90 (t, J = 6.84 Hz, 3H), 1.02-1.10 (m, 2H), 1.20-1.34 (m, 9H), 1.42-1.53 (m, 2H), 1.90 (t, J = 13.2 Hz, 4H), 2.47-2.53 (m, 1H), 2.64 (s, 1H), 3.69-3.62 (m, 2H), 3.65-3.77 (m, 10H), 3.90 (t, J = 4.88 Hz, 2H), 4.24 (t, J = 4.88 Hz, 2H), 6.80-6.84 (m, 1H), 7.06-7.11 (m, 1H), 7.27 (d, J = 8.30 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 7.81 Hz, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ = 14.07 (s), 22.66 (s), 26.59 (s), 32.15 (s), 33.51 (s), 34.22 (s), 37.23 (s), 37.32 (s), 44.27 (s), 61.64 (s), 69.39 (s), 69.47 (s), 70.25 (s), 70.50 (s), 70.88 (s), 70.87 (s), 72.43 (s), 109.93 (d, J = 2.28 Hz), 123.38 (s), 123.47 (dd, J = 4.13, 4.13 Hz), 126.98 (s), 128.53 (d, J = 3.10 Hz), 132.17 (dd, J = 1.45, 2.28 Hz), 141.81 (dd, J = 15.1, 247.7 Hz), 147.15 (dd, J = 2.89, 8.27 Hz), 147.41 (s), 148.74 (dd, J = 11.1, 248.6 Hz).

【0057】

2-(2-[2-(2-(2,6-ジフルオロ-4-(4-トランス-ペンチルシクロヘキシル)フェニル)フェノキシ]エトキシ)エトキシ)エタノールモノメタクリレート(化合物1)の合成

磁気攪拌子の入った二つ口50mLナスフラスコに5(Mw = 535, 646 mg)トリエチルアミン(0.5mL)、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(1.00 mg, 4.85 × 10⁻³ mmol)、および塩化メチル(7mL)を加えたのち、冰浴(0°C)につけ遮光する。ついでその溶液に対し、メタクリル酸クロリド(0.20mL, d = 1.08 g cm²)を、シリンジを用いてゆっくりと滴下しそのまま冰浴で3時間攪拌する。反応終了をTLCで確認した後、反応溶液にクロロホルム(30mL)及び水(30mL)を加えて有機層を抽出し、水層をクロロホルム(50mL)で抽出する。併せた有機層を過飽和塩化アンモニウム水溶液(100mL)で洗浄し、さらに水(100mL)で洗浄した後、過飽和塩化ナトリウム水溶液(100mL)で洗浄する。ついで、硫酸マグネシウムを加え乾燥、ろ過したのち、溶媒をロータリーエバボレーターを用いて減圧留去する。残渣を塩化メチレンを展開溶媒として用いたフラッシュシリ

カラムクロマトグラフィーによって精製し、白色蠍状の化合物1 ($M_w = 603$, 662 mg, 1.10 mmol : 収率90%) を得る。

【0058】

このものの物性値は次のとおりであった。

【0059】

【表2】

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.90$ ($t, J = 6.84$, 3H), 1.01-1.11 (m, 2H), 1.20-1.34 (m, 9H), 1.42-1.53 (m, 2H), 1.78-1.97 (m, 7H), 2.47-2.54 (m, 1H), 3.64-3.75 (m, 10H), 3.89 ($t, J = 4.64$, 2H), 4.24 ($t, J = 4.88$, 2H), 4.30 ($t, J = 4.88$, 2H), 5.56 ($t, J = 1.47$, 1H), 6.13 (s, 1H), 6.79-6.83 (m, 1H), 7.06-7.11 (m, 1H), 7.27 (d, $J = 8.31$, 2H), 7.42 (d, $J = 8.06$, 2H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), $\delta = 14.08$ (s), 18.26 (s), 22.67 (s), 26.69 (s), 32.16 (s), 33.51 (s), 34.22 (s), 37.23 (s), 37.32 (s), 44.28 (s), 63.83 (s), 69.07 (s), 69.40 (s), 69.49 (s), 70.19 (s), 70.60 (s), 70.62 (s), 70.92 (s), 109.92 (s), 123.36 (s), 123.46 (dd, $J = 4.14, 4.14$ Hz), 125.61 (s), 126.99 (s), 128.33 (d, $J = 2.69$ Hz), 132.18 (s), 136.08 (s), 141.81 (dd, $J = 15.1, 247.7$ Hz), 147.18 (dd, $J = 3.10, 8.27$ Hz), 147.42 (s), 148.75 (dd, $J = 10.9, 248.1$ Hz), 167.29 (s)

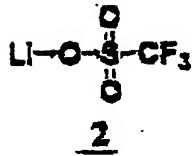
【0060】

(実施例2)

実施例1で合成した、オリゴオキシエチレン部位をイオンと複合化することによってイオン伝導部位とした重合可能な液晶性モノマー化合物(1)は、室温でスメクチック液晶相を実現することが偏光顕微鏡観察、およびDSC測定の結果から確認された(表3)。そこで、イオン伝導を担う塩としてリチウム塩(2)【化12】を複合化したところ、スメクチック液晶の熱的安定性が向上した(10°C)。これはリチウムイオンとオキシエチレン部位との間に働くイオン-双極子相互作用によるものであると考えられる。さらに、化合物(3)【化13】を化合物(1)に対して0.5wt%になるように調製した(1/2/3)がこの添加による液晶相の有意な変化は観察されなかった。

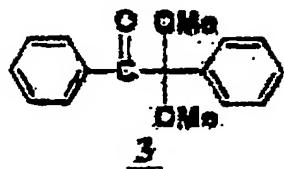
【0061】

【化12】



【0062】

【化13】



【0063】

次いで、この1／2／3を、イオン伝導度の測定用に図1および図2に示した二種類のセル（セルA：樹型金電極つきのガラス基板、セルB：ITOガラス電極）に封入した。1／2／3のコノスコープ画像は十字像を示した。このことから1／2／3は各基板に対して分子の長軸が垂直に立っているホメオトロピック配向することがわかった。

【0064】

各セルに封入した試料に対し、365 nm付近に調整した紫外光（35 mW/cm）を30分間照射し、Poly-(1/2/3)を得た。重合後の試料を偏光顕微鏡により観測したところ、その相転移挙動は大きく変化しており、表3に示したように、透明点は約130°Cも上昇し、重合反応の進行により液晶相が大きく安定化していることがわかった。また、IR測定の結果から重合前後において 880 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$ 面外伸縮振動)、 1170 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{COO}$ RのC-O間伸縮振動)などのピークが消失し、NMR測定においては二重結合に対応するピーク ($\delta = 5.56, 6.13$) の消失から反応率が約93%であることが確認された。以上のことから重合反応が進行していることが確認できた。また、コノスコープ観察の結果から照射後の試料は均一な垂直配向を維持していることがわかった。

【0065】

【表3】

液晶化合物の相転移温度

| 化合物 | 相転移温度 | | | | | | | | |
|--------------|--------|-----|----------------|----|----------------|-----|----------------|-----|-----|
| | Glassy | -61 | S _x | 1 | S _B | 13 | S _A | 51 | Iso |
| 1 | Glassy | -61 | S _x | 1 | S _B | 13 | S _A | 51 | Iso |
| 1/2 | Glassy | -60 | | | | | S _A | 61 | Iso |
| Poly-(1/2/3) | | | S _x | 88 | S _B | 140 | S _A | 188 | Iso |

1/2; [Li]/[CH₂CH₂O] = 0.05, Poly-(1/2/3); 重合後の1/2/3 (1:3 = 200:1 (重合比))※Glassy…ガラス状態、S_x…高次のスメクチック液晶相、S_B…スメクチックB相、S_A…スメクチックA相、Iso…等方相のそれぞれ略号

【0066】

超高分解能SEMを用いて得られたフィルム状の固体を観察したところ、非常に均一な層状の構造を有することがわかった。ネマチック液晶相を示すモノマーや、コレステリック液晶相を示すモノマーを光重合して秩序構造を固定化した例について、液晶相の構造が反映された組織体のSEM画像がいくつか報告されているが、本例のようなスメクチック液晶の層構造を反映した組織が観察された例は非常に珍しい。以上のようにこの組織体はナノレベルでの分子の秩序構造をマイクロメーターオーダー、巨視的なオーダーまで反映していることがわかった。このような構造秩序を持つことからも、このフィルム状の固体は重複的に異方的なイオン伝導性を示すことが考えられる。

【0067】

次に、各セル中で作製したPoly-(1/2/3)に対し、交流インピーダンス法を用いてそのイオン伝導度を測定した。セルAではスメクチックレイヤー構造に対して水平方向(△)、セルBではスメクチックレイヤー方向に対して垂直方向(○)でイオン伝導度を測定した結果を図3に示した。この結果から、レイヤーに水平な方向のイオン伝導度は垂直な方向の伝導度に比べて最大で約1000倍高い値であることがわかった。また、表3に示した相転移温度を境に伝導度の挙動は大きく変化し、これは液晶相の変化に対応していることがわかった。

【0068】

以上のように、本例で作製されたフィルム状の固体については、重合前の液晶性複合体の構造秩序をそのまま固定化することで均一な異方的イオン伝導性を示す高分子液晶材料を得たものであることが確認された。

【0069】

【発明の効果】

以上詳しく述べたとおり、この出願の発明によって、高分子電解質の持つ高いイオン伝導性と液晶の配向による異方性、そして高分子化合物の持つ自立性を兼ね備えた新しい異方的イオン伝導性高分子液晶複合体が提供されることになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

イオン伝導度測定用のセルについて示した概略図である。

【図2】

図1とは別のセルについて示した概略図である。

【図3】

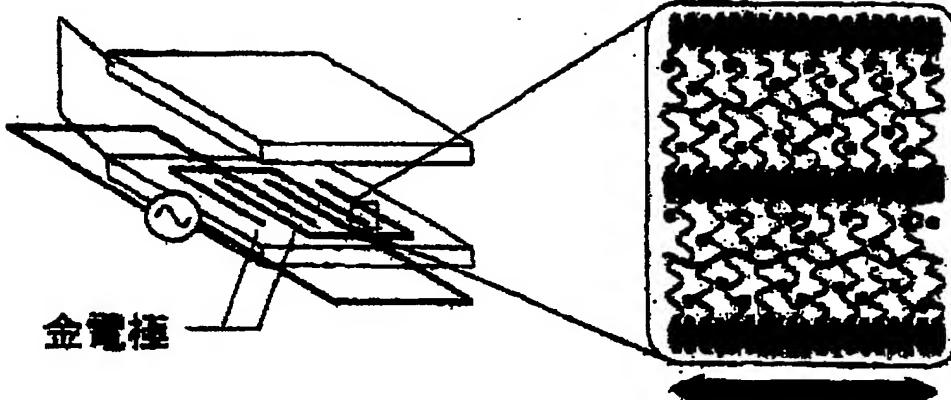
イオン伝導度の測定結果を例示した図である。

【書類名】 図面

【図1】

セルA (σ_{ll})

ガラス基板

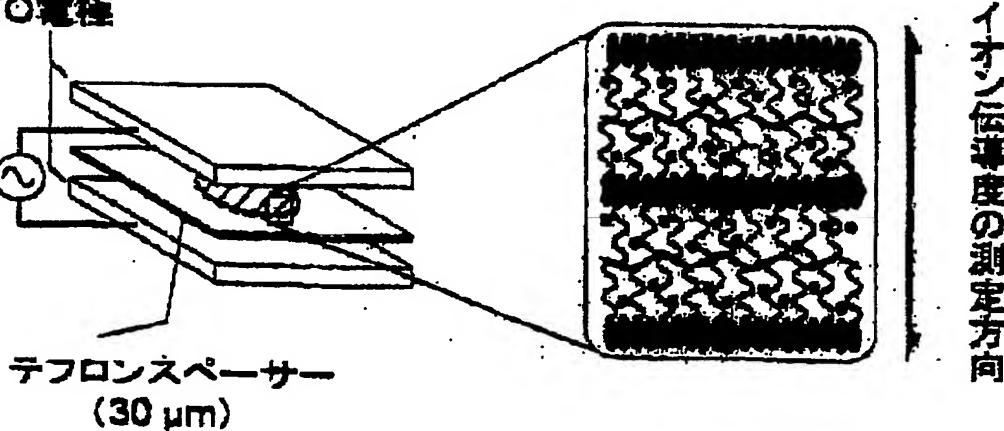


イオン伝導度の測定方向

【図2】

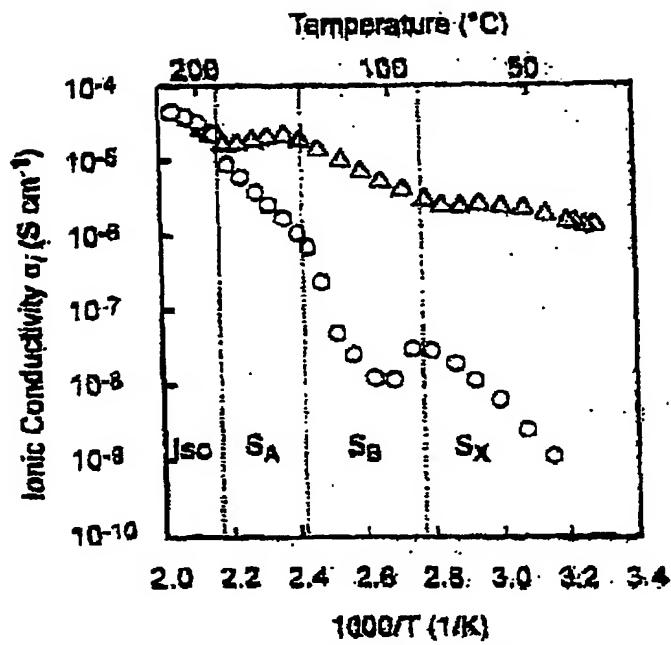
セルB (σ_{ll})

ITO電極



イオン伝導度の測定方向

【図3】



Poly(1/2/3) のイオン伝導度

△: Cell A (σ_{iA})、○: Cell B (σ_{iB})

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子電解質の持つ高いイオン伝導性と液晶の配向による異方性、並びに高分子化合物の持つ自立性を兼ね備えた新材料を提供する。

【解決手段】 分子構造において重合可能部位とともにイオンの複合化部位並びに液晶相を発現させるメソゲン部位とを有する有機モノマー化合物と有機もしくは無機の塩との複合体を、有機モノマー化合物の重合可能部位において重合させることで、異方的イオン伝導性高分子液晶複合体とする。

【選択図】 図3

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団